

## ENTRECruzAMIENTO CONVENCIONAL Y EFICIENTE DEL CAUCHO NATURAL

**L.González, A.Rodríguez, J.L.Valentín,  
A. Marcos-Fernández, P.Posadas**

La vulcanización de caucho natural (NR) con azufre en presencia de un acelerante de naturaleza orgánica es un proceso complicado. El mecanismo de vulcanización y su aceleración dependen de la estructura del caucho, tipo y concentración de acelerante y activadores (óxido de cinc y ácido graso) y la termodinámica de cada reacción.

La química de la vulcanización es compleja y los entrecruzamientos resultantes pueden ser mono-, di-, tri- o poli-sulfídicos, con una proporción que está determinada entre otros factores por el sistema de vulcanización, el tiempo de curado y la temperatura.

Se ha mostrado [1], que la velocidad de vulcanización y la densidad de entrecruzamientos incrementa si la concentración de sulfenamida aumenta manteniendo constante la concentración de azufre. El acelerante incrementa la velocidad de curado y la eficiencia del entrecruzamiento con azufre en relación a las reacciones laterales. La relación azufre/ acelerante es particularmente importante en la determinación del entrecruzamiento formado. Altos niveles de azufre, por ejemplo de 2 a 3.5 ppc, y bajos niveles de acelerante, 0.5 a 1 ppc, dan lugar a los llamados sistemas convencionales, dando lugar principalmente a cauchos con enlaces polisulfuro y con un alto nivel de modificación. Bajos niveles de azufre, 0.25 a 0.7 ppc, con altos niveles de acelerante, 2.5 a 5 ppc, darán lugar principalmente a enlaces monosulfuro y un menor grado de modificación. Estos sistemas se denominan como sistemas eficientes.

Se sabe que la vulcanización de cauchos diénicos tiene lugar mediante una secuencia de muchas reacciones. El agente activo de sulfuración se produce mediante una reacción en varios pasos. El primer paso implica la reacción del óxido de cinc, ácido graso y acelerante para dar lugar a enlaces polisulfuro. Campbell y Wise [2] han encontrado que en una vulcanización por azufre con sulfenamida, la concentración de sulfenamida decrece rápidamente y que el entrecruzamiento no tiene lugar hasta que la sulfenamida se ha consumido. Concluyeron que la sulfenamida no era un acelerante efectivo, pero que los productos derivados de él eran los agentes sulfurantes activos, como el 2-bis-benzotiazol-2,2-polisulfuro (Bt-Sx-NR<sub>2</sub>, siendo Bt un grupo benzo-tiazol)

Coran [3] también propuso en el estudio cinético de NR con MBTS o sulfenamida, que la reacción inicial tiene lugar entre el acelerante y el azufre para producir especies polisulfídicas, que podrían reaccionar entonces con la cadena de caucho para formar injertos laterales. Una vez que la sulfenamida se ha consumido, el proceso de entrecruzamiento es rápido debido a la alta concentración de injertos laterales.

Se ha demostrado claramente que muchos factores determinan la resistencia a la tracción en una mezcla no cargada. Un factor importante es la capacidad de cristalización del vulcanizado (por ejemplo en el caucho natural). Otros factores importantes son la densidad de entrecruzamientos y la naturaleza química del entrecruzamiento. Greensmith y colaboradores [4] relacionaron la resistencia a la tracción con la densidad de entrecruzamiento, y observaron que la resistencia a la tracción pasa por un máximo al incrementar la densidad de entrecruzamiento. También reportaron que la resistencia a la tracción de un caucho natural decrecía de acuerdo al mecanismo de vulcanización de acuerdo con esta secuencia sistema azufre-acelerantes> sistema sin azufre>peróxido>radiación de alta energía. Esta observación permitió a Mullins [5] concluir que la resistencia a la tracción depende del tipo de entrecruzamiento presente, decreciendo en el siguiente orden: polisulfuro>di y monosulfuro> carbono-carbono, justo al contrario que lo hace la fuerza de enlace.

Mullins sugirió también que el enlace más débil es lábil y factible de romperse bajo esfuerzo, dando por tanto un mecanismo para la disipación del esfuerzo en el punto crítico de fallo. Sin embargo, existen evidencias experimentales que no están de acuerdo con esta hipótesis. Efectivamente, Lal [6] demostró que la resistencia a la tracción en el caucho natural no depende del todo del tipo de entrecruzamiento por azufre. Los entrecruzamientos polisulfídicos se convirtieron sistemáticamente en di y monosulfídicos siendo la resistencia a la tracción de ambos cauchos, tratado y sin tratar, aparentemente similares con la misma densidad de entrecruzamientos. Con estos argumentos no se puede explicar que el esfuerzo a la tracción dependa del tipo de entrecruzamiento o su labilidad.

Con el objeto de entender las propiedades macroscópicas de un elastómero vulcanizado, es necesario controlar la estructura de la red de entrecruzamientos, que es definida mediante cuatro parámetros: el número de entrecruzamientos, la distribución espacial de los entrecruzamientos, la funcionalidad del entrecruzamiento y el grado de enmarañamiento. González y colaboradores [7-10], propusieron que durante la reacción de entrecruzamiento del NR con peróxido de dicumilo se puede producir una cadena radical por la abstracción de un protón o una reacción de adición al doble enlace, que da lugar a un entrecruzamiento radicalario. La última da lugar a un proceso de polimerización, y por tanto formación de clusters (o entrecruzamientos polifuncionales). Estos clusters podrían considerarse como regiones de alto entrecruzamiento que inhiben la correcta distribución de esfuerzos, acumulando mayores áreas de concentración de esfuerzos donde se pueden formar micro-fisuras y se incrementa la propagación a la rotura.

Con esta situación, el propósito de este artículo es estudiar la vulcanización por azufre de caucho natural acelerado con N-ciclohexil-2-benzotiacil sulfenamida (CBS). Se prepararon dos series de compuestos CBS/azufre. Una de las series con una vulcanización convencional (CV), con una relación CBS/S8 de 0.2, que da lugar esencialmente a un entrecruzamiento polisulfídico. La otra serie con un sistema de vulcanización eficiente (EV) con una relación CBS/S8 de 12, que da lugar principalmente

a enlaces monosulfídicos. La concentración de los ingredientes se fue incrementando progresivamente con objeto de incrementar la densidad de entrecruzamientos. En este artículo se presta especial atención en el estudio de la influencia del sistema de vulcanización en las propiedades físicas.

## Experimental

### Materiales

Todos los compuestos están basados en caucho natural estandarizado (NR, SIR 3CV60), suministrado por la Standard Indonesian Rubber. El entrecruzamiento se llevó a cabo empleando N-ciclohexil-2-benzotiacil sulfenamida (CBS) suministrado por Flexsys (Bélgica) como acelerante. El óxido de cinc se obtuvo de Bayer AG (Alemania), y ácido esteárico comercial por Undesa (España). En la tabla 1 y 2 se detallan las formulaciones de los compuestos preparados.

### Mezclado y curado

Los masterbatches se mezclaron en un mezclador de cilindros, a una temperatura de 40-50 °C. Las medidas del grado de curado se llevaron a cabo en Reómetro Monsanto, MDR 2000E (Alpha Technologies, UK). Todas las muestras se curaron en una prensa a sus tiempos óptimos respectivos de curado.

### Ensayos físicos

Los ensayos de resistencia a la tracción se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un Instron 4301 (Instron Ltd., UK) con una velocidad de ensayo de

*Composición de las mezclas curadas mediante el sistema convencional (ppc)*

Muestras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ác. Esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
CBS	0.30	0.36	0.42	0.48	0.54	0.60	0.66	0.72	0.78	0.84
Azufre	1.5	1.8	2.1	2.4	2.7	3.0	3.3	3.6	3.9	4.2

*Composición de las mezclas curadas mediante el sistema eficiente (ppc)*

Muestras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ác. Esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
CBS	3.0	3.6	4.2	4.8	5.4	6.0	6.6	7.2	7.8	8.4
Azufre	0.25	0.30	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70

50 cm/min. Las probetas se cortaron de las planchas vulcanizadas usando un troquel (ISO 34, método C). Todos los resultados que se muestran, son una media de 5 probetas.

## Determinación de la densidad de entrecruzamientos

El equilibrio de hinchamiento en tolueno, grado laboratorio (Merck), se empleó para la determinación de la densidad de entrecruzamiento de diferentes compuestos. Las probetas se dispusieron en tolueno hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento a 30°C (3 días). Las muestras se secaron con papel y se pesaron en una balanza analítica con precisión 10-4 g, se secaron en estufa a 60°C durante 24 horas para eliminar completamente el disolvente, y se volvieron a pesar. El valor  $v_r$  (fracción de volumen de polímero en la muestra hinchada) se calculó mediante la siguiente ecuación Ec.1:

$$V_r = \frac{1}{1 + \frac{\rho_r}{\rho_s} \left( \frac{W_s - W_d}{W_d} \right)}$$

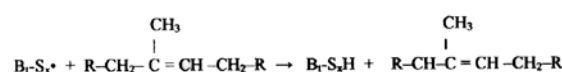
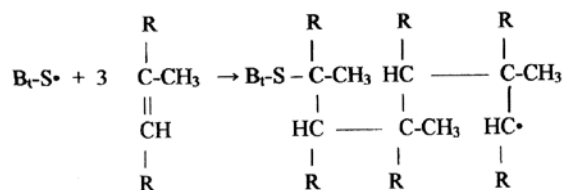
Siendo  $\rho_s$  y  $\rho_r$  las densidades del disolvente y el caucho y  $W_s$  y  $W_d$ , el peso de la muestra hinchada y seca, respectivamente. La densidad de entrecruzamientos de las muestras curadas se determinó mediante la ecuación de Flory-Rehner [11]. La interacción polímero-disolvente,  $\chi$ , se tomó de la ecuación  $\chi = 0.44 + 0.18 v_r$

## Resultados y Discusión

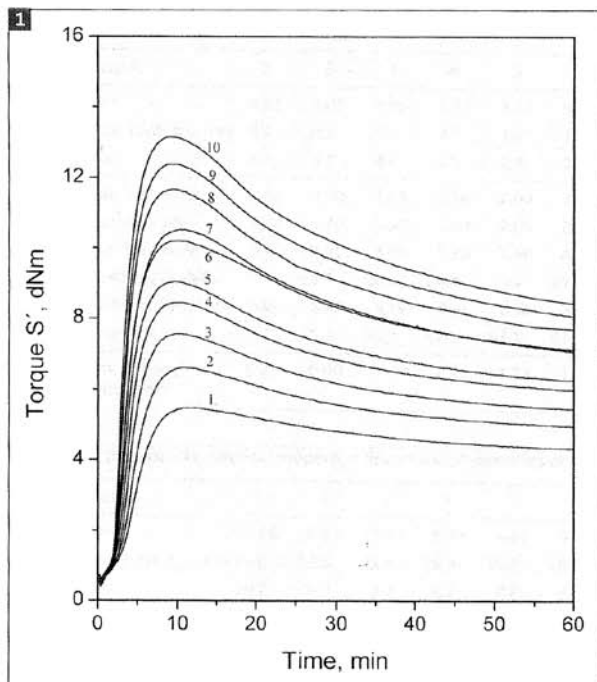
La formulación de los compuestos se da en la tabla 1 para la vulcanización convencional y en la Tabla 2 para la vulcanización eficiente. El proceso de entrecruzamiento se midió mediante un reómetro oscilante que permite derivar las componentes elástica  $S'$  y viscosa,  $S''$ . La figura 1 muestra el módulo elástico  $S'$  para diferentes mezclas vulcanizadas a 160°C convencionalmente. El par de fuerzas incrementa con la concentración de los ingredientes de vulcanización y muestra un plateau descendiente indicando que los entrecruzamientos formados son térmicamente inestables. Esto se ha atribuido a la unión polisulfídica, que presenta una estabilidad térmica menor. La figura 2 muestra el módulo de pérdida  $S''$  para tres mezclas convencionales que presentan el comportamiento esperado durante todo el proceso de vulcanización. La Figura 3 muestra el módulo elástico  $S'$  para las diferentes mezclas vulcanizadas eficientemente a 160°C. Con un sistema eficiente el proceso de reversión desaparece, porque los entrecruzamientos son principalmente di y monosulfuro. El par de fuerzas máximo se incrementa con el contenido de CBS y S8. Las muestras 8,9 y 10 muestran un proceso de reversión

inesperado, considerando que los entrecruzamientos son principalmente monosulfuro. Sin embargo, este proceso de reversión es diferente a la reversión debida al entrecruzamiento polisulfídico. La figura 4 muestra el módulo  $S''$  para mezclas eficientes. Las muestras 1 a 5 muestran el comportamiento esperado, mientras que la 8,9 y 10 muestran sorprendentemente un incremento en  $S''$ . Estos valores elevados del módulo de pérdida nos llevan a suponer que durante la cizalla generada en el reómetro se producen roturas en las muestras [9].

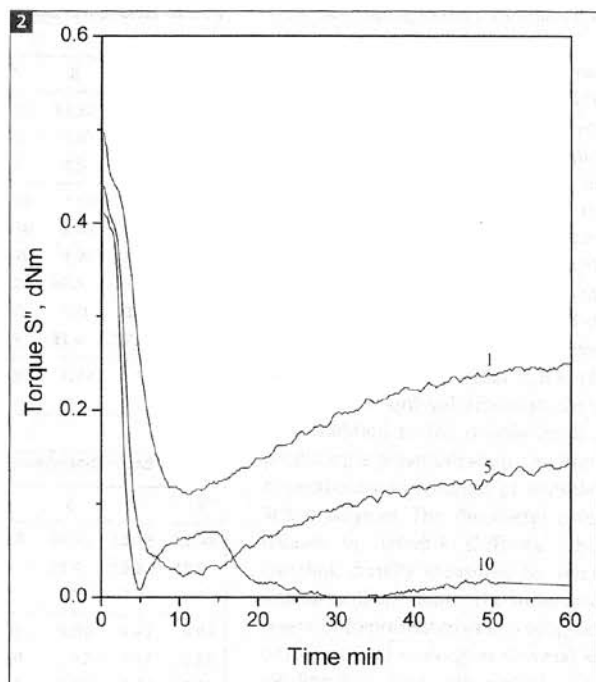
Los datos de curado a 160°C obtenidos para las mezclas convencionales y eficientes se dan en las tablas 3 y 4. La figura 5 muestra la densidad de entrecruzamiento en función del incremento ( $\Delta T$ ) del par de fuerzas  $S'$  para mezclas convencionales y eficientes. Como se puede observar, las mezclas convencionales muestran una variación lineal en la densidad de entrecruzamiento en función del par de fuerzas. Una red más rígida puede apoyar la idea de que en el entrecruzamiento de caucho natural con un sistema eficiente, tiene lugar una adición al doble enlace mediante un mecanismo radicalario, dando lugar a una reacción de "polimerización" que genera pequeños volúmenes de polímero entrecruzado. El reómetro detecta los incrementos en la rigidez de la red, mientras que la densidad de entrecruzamientos medida por hinchamiento no. El acelerante tipo sulfenamida (representado por Bt-S-NR2), da lugar mediante una ruptura térmica a radicales BtS y de tipo NR2. El radical BtS puede reaccionar con el doble enlace de las unidades de isopreno [12] con la incorporación de una unidad de acelerante en la estructura del caucho seguida de una "polimerización" (Ver ESQUEMA 1).



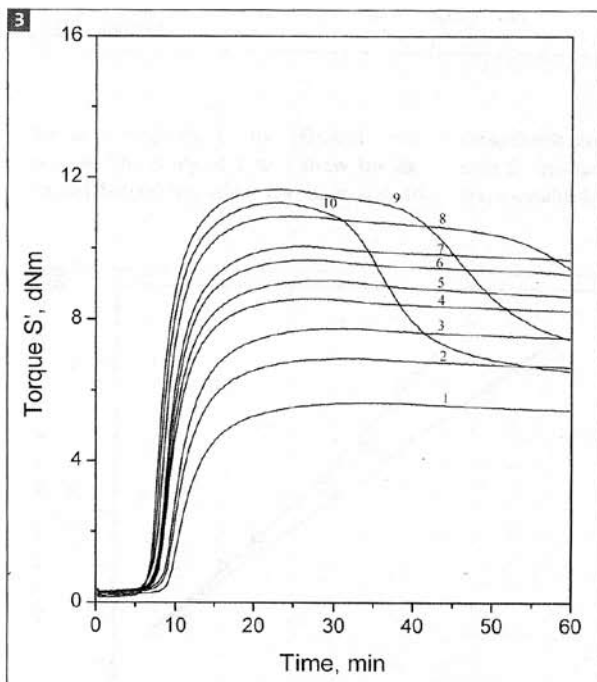
La Figura 6 muestra la resistencia a la tracción para diferentes mezclas curadas a 160°C a sus tiempos óptimos. La forma de las curvas son las habituales, la resistencia a la tracción pasa por un valor máximo al incrementar la densidad de entrecruzamiento. El comportamiento de las mezclas convencionales corresponde al de una red con una distribución ho-



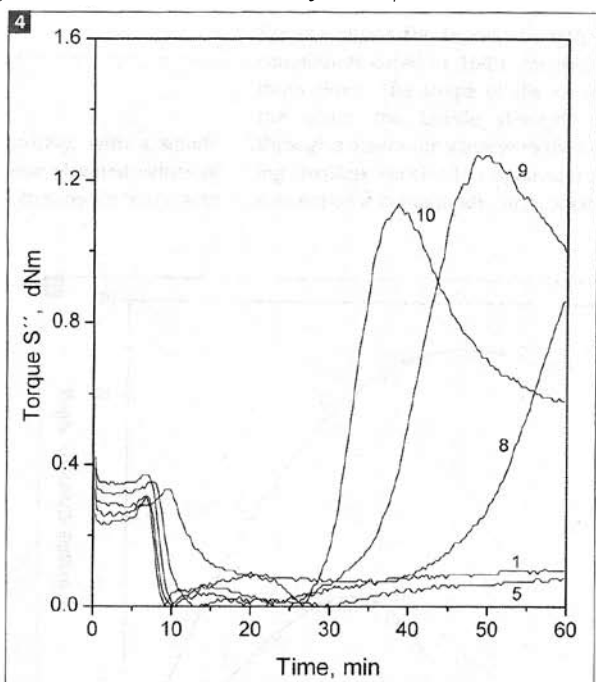
1.-Curvas del reómetro MDR del módulo elástico de cizalla,  $S'$ , para las mezclas convencionales vulcanizadas a  $160^{\circ}\text{C}$ , con una frecuencia de oscilación de 1.66 Hz y una amplitud de  $0,5^{\circ}$ .



2.-Curvas del reómetro MDR de la componente viscosa del módulo de cizalla,  $S''$ , para mezclas convencionales curadas a  $160^{\circ}\text{C}$ , con una frecuencia de oscilación de 1.66 Hz y una amplitud de  $0,5^{\circ}$ .



3.- Curvas del reómetro MDR del módulo elástico de cizalla,  $S'$ , para las mezclas vulcanizadas eficientemente a  $160^{\circ}\text{C}$ , con una frecuencia de oscilación de 1.66 Hz y una amplitud de  $0,5^{\circ}$ .



4.- Curvas del reómetro MDR de la componente viscosa del módulo de cizalla,  $S''$ , para mezclas vulcanizadas eficientemente a  $160^{\circ}\text{C}$ , con una frecuencia de oscilación de 1.66 Hz y una amplitud de  $0,5^{\circ}$ .

mogénea en los entrecruzamientos, capaz de cristalizar bajo deformación dando lugar a una resistencia a la tracción mayor. Sin embargo, las propiedades finales para las mezclas vulcanizadas eficientemente son significativamente inferiores para todas las densidades de entrecruzamiento

estudiadas. Estas mezclas, posiblemente presentan una red no homogénea debido a la existencia de zonas entrecruzadas densamente que tienen un efecto negativo en las propiedades finales.

Gradwell y colaboradores [14] postularon un análisis para explicar la vulcanización con un sistema

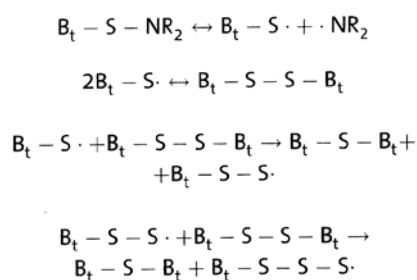
*Parámetros de vulcanización, propiedades físicas y densidades de entrecruzamiento de mezclas convencionales vulcanizadas a 160°C*

Muestras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔT,dNm	4.87	6.00	6.95	7.94	8.58	9.69	10.12	11.22	11.98	12.70
Tiempo óptimo t <sub>97</sub> , min	9.0	8.6	7.9	7.7	7.3	7.7	7.8	7.0	7.0	6.8
Δt <sub>2</sub> , min	4.4	3.8	3.3	3.1	2.8	2.6	2.6	2.5	2.4	2.3
Módulo 100 Mpa	0.40	0.90	1.14	1.16	2.00	2.20	2.30	2.60	2.90	3.40
Módulo 300 Mpa	1.30	1.40	1.50	1.60	2.00	2.20	2.30	2.60	2.90	3.40
Módulo 500 Mpa	2.50	2.80	3.00	3.20	3.50	4.00	4.20	8.90	9.90	11.00
Resistencia tracción Mpa	9.5	15.0	20.2	24.8	23.2	27.0	27.2	26.5	27.5	26.6
Elongación a rotura, %	840	850	835	850	830	820	830	750	710	700
Resistencia desgarro, N	43.7	55.4	65.3	67.1	63.1	61.5	55.8	31.6	27.1	27.3
Densidad de entrecruzamiento, v 104,mol/cm <sup>3</sup>	0.73	0.90	1.09	1.25	1.29	1.46	1.53	1.79	1.91	1.99

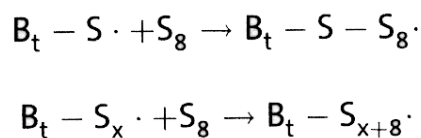
*Parámetros de vulcanización, propiedades físicas y densidades de entrecruzamiento de mezclas eficientes vulcanizadas a 165°C*

Muestras	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔT,dNm	5.45	6.67	7.41	8.34	8.85	9.41	9.78	10.91	11.48	11.93
Tiempo óptimo t <sub>97</sub> , min	24.0	22.0	21.9	19.3	19.7	18.8	18.8	18.4	16.2	16.9
Δt <sub>2</sub> , min	10.7	9.9	9.7	8.7	8.6	9.5	8.4	7.1	7.3	7.6
Módulo 100 Mpa	0.44	0.50	0.60	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.92	0.94
Módulo 300 Mpa	0.95	1.05	1.24	1.35	1.50	1.77	1.80	1.92	1.97	2.25
Módulo 500 Mpa	1.80	2.10	3.02	3.70	4.10	4.68	5.10	5.83	6.20	6.50
Resistencia tracción Mpa	7.50	11.0	11.7	11.8	14.2	13.8	14.7	13.1	14.8	11.6
Elongación a rotura, %	800	795	790	730	700	660	630	600	620	560
Resistencia desgarro, N	29.0	44.0	41.0	26.1	19.5	19.0	18.2	17.0	15.4	14.5
Densidad de entrecruzamiento v 104,mol/cm <sup>3</sup>	0.82	0.96	1.06	1.13	1.26	1.33	1.40	1.50	1.52	1.57

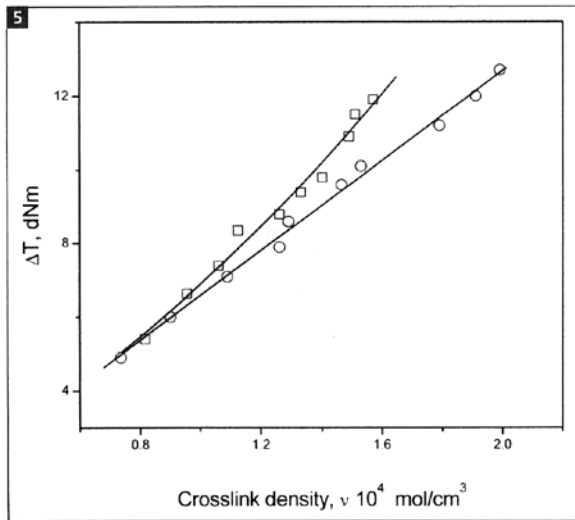
convencional del caucho natural. Se supone la formación de un radical y el siguiente mecanismo de reacción:



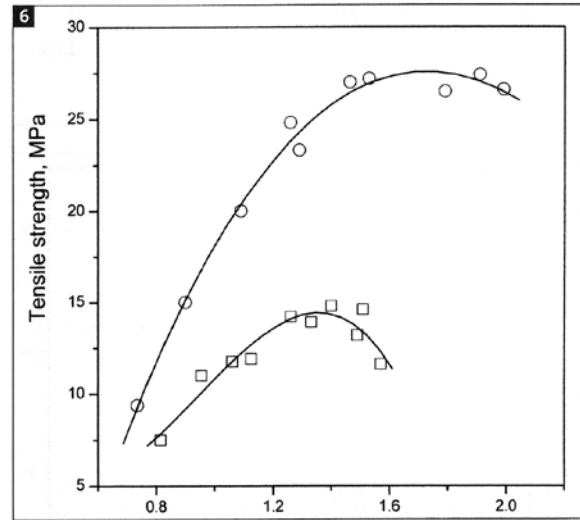
La última reacción supone la formación de una especie polisulfídica mediante la recombinación de radicales. El radical reacciona también con azufre elemental para formar un radical de mayor longitud.



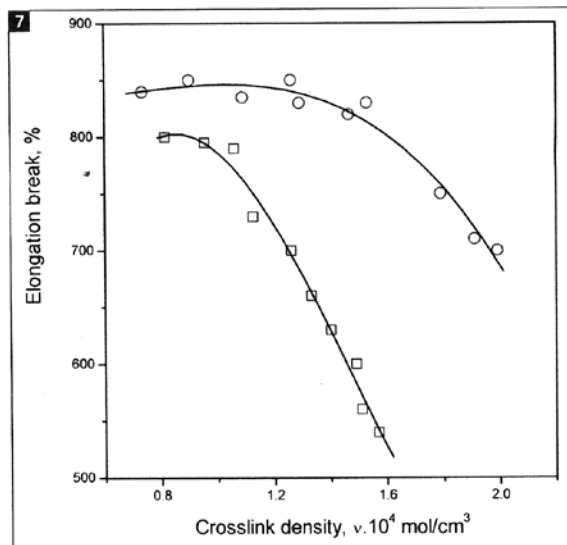




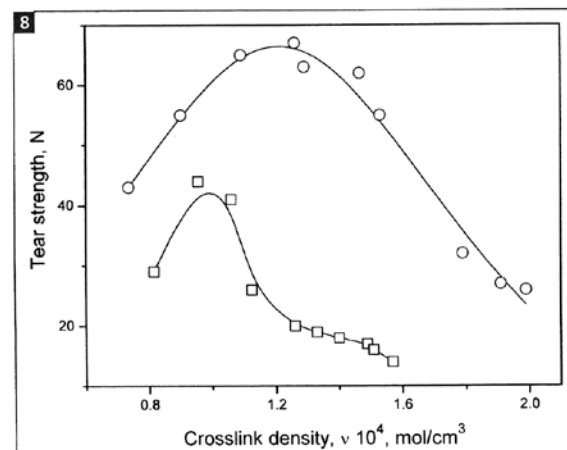
5-Variación del incremento del torque  $S'$  ( $\Delta T$ ) con la densidad de entrecruzamiento de mezclas vulcanizadas convencionalmente (O) y vulcanizadas eficientemente ( $\square$ ), curadas a 160°C a su tiempo de curado óptimo



6-Variación de la resistencia mecánica con la densidad de entrecruzamiento de las de mezclas vulcanizadas convencionalmente (O) y vulcanizadas eficientemente ( $\square$ ), curadas a 160°C a su tiempo de curado óptimo.



7-Variación del alargamiento a rotura con la densidad de entrecruzamiento de las de mezclas vulcanizadas convencionalmente (O) y vulcanizadas eficientemente ( $\square$ ), curadas a 160°C a su tiempo de curado óptimo

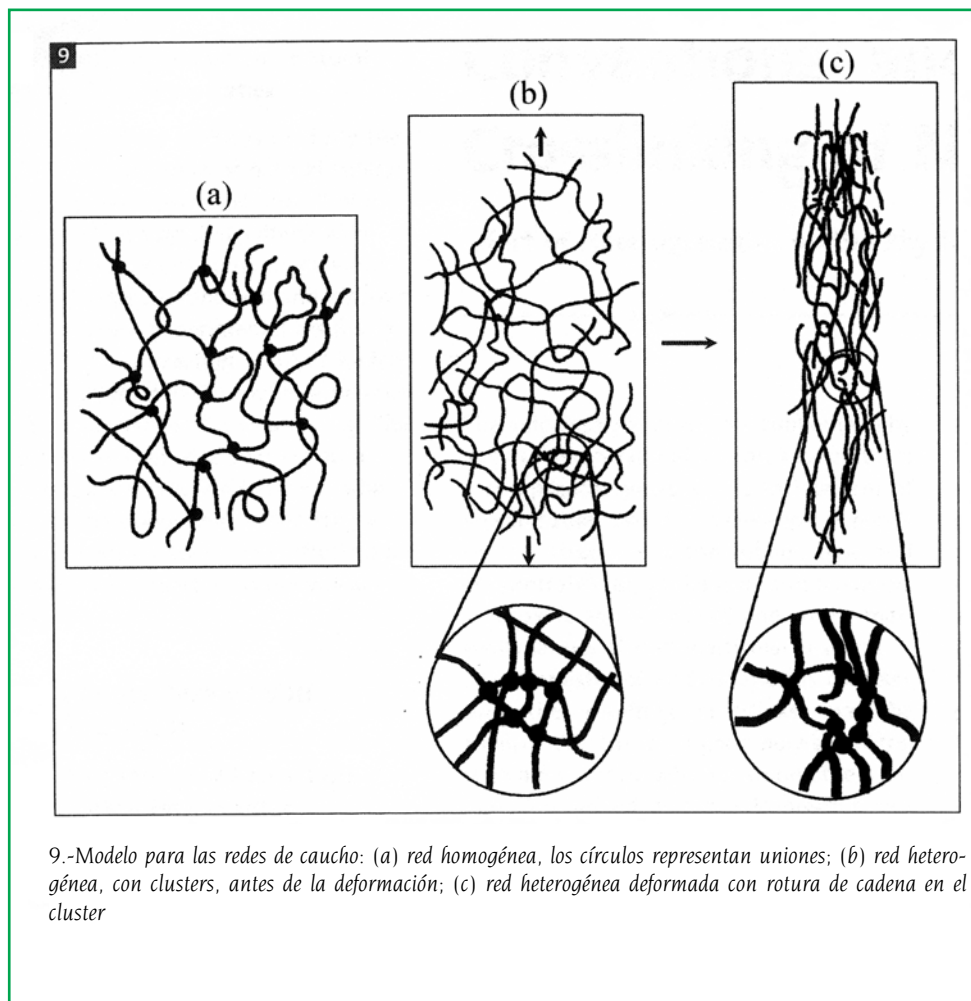


8-Variación de la resistencia al desgarro de las de mezclas vulcanizadas convencionalmente (O) y vulcanizadas eficientemente ( $\square$ ), curadas a 160°C a su tiempo de curado óptimo

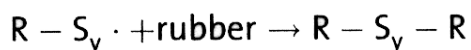
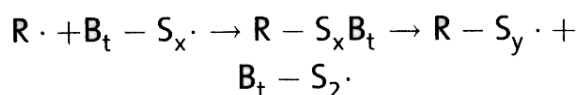
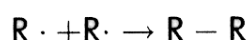
## MECANISMO

En general, es destacable la importancia de la reacción del radical libre del acelerante tanto en presencia como en ausencia de azufre. Sin embargo, una cuestión a tener en cuenta es la estabilidad del radical intermedio. Muchos son los trabajos que postulan una estabilidad mayor de los radicales de mayor peso molecular debido a estabilización por resonancia [15-16]. Si los radicales Bt-Sx están lo suficientemente estabilizados con respecto a la especie Bt-S, sería posible detectar diferentes formas de reacción con el caucho. Estas especies polidulfídicas podrían reaccionar entonces con la cadena de caucho para dar lugar a un injerto lateral aceptando un hidrógeno en  $\alpha$  de los grupos metilénicos de la molécula de caucho. (ESQUEMA 2).

La red obtenida con el método convencional de curado estará formada preferentemente por uniones polisulfídicas y carbono-carbono distribuidas homogéneamente. La Figura 7 y 8 muestran la elongación a rotura y la resistencia al desgarro en función de la densidad de entrecruzamientos. Ambas propiedades físicas corresponden en un



caso al comportamiento de una red con capacidad de cristalización (curado convencional), y en el otro caso a mezclas que presentan un impedimento para cristalizar, introducido en los sistemas eficientes de vulcanización.



En general las propiedades físicas de ambos tipos de sistemas son muy diferentes (tablas 3 y 4). En las redes convencionales, el entrecruzamiento debe distribuirse uniformemente en el material (ESQUEMA 2). En el caso de las mezclas entrecruzadas por un sistema de vulcanización eficiente, se demuestra una distribución de entrecruzamientos heterogénea, con dominios que presentan un excesivo entrecruzamiento embebidos en polímero menos entre-

cruzado (ESQUEMA 1). Estos dominios sobre-entrecruzados (clusters) generan una acumulación de tensiones que son las responsables de baja resistencia mecánica en comparación con las redes que presentan una distribución uniforme de los entrecruzamientos. La figura 9 muestra los modelos de redes propuestos.

En una red hipotética perfecta, como la de la Figura 9ª, las uniones muestran una funcionalidad y distribución espacial homogéneas, donde las cadenas en la red soportarán tensiones similares cuando el material se ve sometido a una deformación continua. En este tipo de red, la fuerza que actúa en una unión se transferirá rápidamente a las cadenas

que emergen de ella.

La figura 9b muestra un modelo de una red heterogénea, que puede atribuirse al hecho de que en el proceso de vulcanización, las especies radicales pueden dar lugar a una polimerización radical con los dobles enlaces adyacentes a las cadenas. Este modelo de caucho entrecruzado presenta regiones de alto entrecruzamiento, consideradas zonas de unión de elevada funcionalidad. Cuando el esfuerzo que soporta la cadena actúa en uno de estos puntos, la carga no se transfiere rápidamente, y genera una acumulación de tensión. Algunas cadenas en este cluster sobrepasan los niveles de tensión crítica y su ruptura se focaliza de tal modo que se induce una rotura anticipada del material (Figura 9c). Esto puede explicar el descenso significativo en las propiedades mecánicas de estas mezclas.

## Conclusiones

Se ha vulcanizado caucho natural sin carga con dos sistemas de vulcanización diferentes, convencional y eficiente, y se han comparado sus propiedades físicas.

El sistema de vulcanización convencional muestra reversión para todos los contenidos, mientras que el par de fuerzas para el sistema de vulcanización convencional alcanza un plateau. Adicionalmente, a relaciones altas de acelerante/azufre (por encima de 7.2/0.6 partes) tiene lugar una caída en  $S'$  después de un tiempo. El par de fuerza varía linealmente con la densidad de entrecruzamiento para el método de vulcanización convencional, mientras que para un sistema de vulcanización eficiente esta relación se desvía de la linealidad por valores crecientes del par de fuerza que son característicos para los sistemas de vulcanización convencionales.

Las propiedades físicas como la resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y elongación a rotura son superiores para el sistema de vulcanización convencional para valores de densidad de entrecruzamiento similares. Estos resultados se explican mediante los diferentes mecanismos de vulcanización de los dos sistemas de curado. El método de vulcanización convencional genera una red de entrecruzamientos homogénea. Por otro lado, el sistema de vulcanización eficiente produce una polimerización significativa de dobles enlaces adyacentes a las cadenas, dando lugar a una red con una distribución desigual de los entrecruzamientos, lo que resulta en un impedimento para la cristalización del caucho natural y una concentración de tensiones que provocan el fallo del material.

## Agradecimientos

Los autores quisieran agradecer a la Comisión Interministerial de Ciencia y tecnología (CICYT) su apoyo, a través del proyecto MAT 2005-00825

## Bibliografía

- [1] E.Morita, E.J.Young, Rubber Chem.Technol. 36 (1963) 844
- [2] R.H.Campbell, R.W.Wise, Rubber Chem.Technol.37 (1964) 650
- [3] A.Y.Coran, Rubber Chem.Technol 38 (1965) 1.
- [4] H.W.Greensmith, L.Mullins y A.G.Thomas, "The Chemistry and Physics of Rubber like substances" Ed L.Batman, Applied Sci.,London (1963) Capítulo 10
- [5] L.Mullins, "Relation between structure and properties", Proc. NRPR Jubilee Conf. Cambridge (1964)
- [6] J.Lal, Rubber Chem.Technol 43 (1970) 664 Ibid, 43 (1970) 78
- [7] L.González, A.Rodríguez y A.Marcos-Fernández, Recent Res Devel in Polymer Science 2 (1998) 485
- [8] L.González, A.Rodríguez, A.Marcos-Fernández y C.Chamorro, Kautsch.Gummi Kunsts.51 (1998)87
- [9] L.González, A.Rodríguez, A.del Campo y A.Marcos-Fernández,

Polym.Int.53 (2004) 1430

- [10] J.L.Valentín, A.Rodríguez, A.Marcos-Fernández, L.González, J.Appl.Polym.Sci.96(2005) 1
- [11] P.J.Flory y R.Rehner, J.Chem.Phys.11(1943) 521
- [12] P.Gosh,S.Katae,P.Palkar,J.M.Carethers, V.Venkatasuramamiam y K.A.Walker,Rubber.Chem.Technol.76 (2004) 592
- [13] L.González,J.L.Valentín,A.Fernández-Torres,A.Rodríguez y A.MarcosFernández, A.J.Appl.Polymer Sci.98 (2005) 1219
- [14] M.H.S.Gradwell y N.R.Stephenson,Rubber Chem.Technol.77 (2004) 931
- [15] F.Fairbrother,G.Gee y G.T.Merall,J.polym.Sci.16 (1955) 459
- [16] C.D.Trivette,J.M.Morita y E.J.Young, Rubber.Chem.Technol.35 (1962) 1360